

?s pn=jp 09312258  
S3 1 PN=JP 09312258  
?t s3/5

10/549900

JC17 Rec'd PCT/PTO 20 SEP 2005

3/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011657112 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1998-074020/\*199807\*

XRAM Acc No: C98-024752

XRPX Acc No: N98-059391

**Polycrystalline silicon thin film multilayer body for thin film solar battery - has substrate on surface of which polycrystalline silicon thin film is formed**

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9312258	A	19971202	JP 96126800	A	19960522	199807 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96126800 A 19960522

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9312258	A	8		H01L-021/20	

Abstract (Basic): JP 9312258 A

The multilayer body has a oriented polycrystalline silicon thin film formed on the surface of the substrate (2).

ADVANTAGE - Improved efficiency of solar battery.

Dwg.1/4

Title Terms: POLYCRYSTALLINE; SILICON; THIN; FILM; MULTILAYER; BODY; THIN; FILM; SOLAR; BATTERY; SUBSTRATE; SURFACE; POLYCRYSTALLINE; SILICON; THIN; FILM; FORMING

Derwent Class: L03; U11; U12

International Patent Class (Main): H01L-021/20

International Patent Class (Additional): H01L-021/205; H01L-021/268;  
H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI

?

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-312258

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/20			H 01 L 21/20	
21/205			21/205	
21/268			21/268	Z
31/04			31/04	X

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 8 頁)

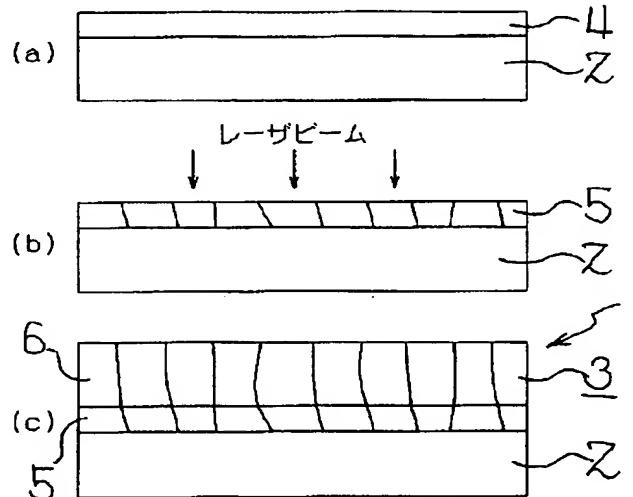
(21)出願番号	特願平8-126800	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成8年(1996)5月22日	(72)発明者	近藤 均 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 柏木 明 (外1名)

(54)【発明の名称】 多結晶シリコン薄膜積層体、その製造方法、シリコン薄膜太陽電池

(57)【要約】

【課題】 基板の表面に(111)配向の多結晶シリコン薄膜を大径の粒径で形成する。

【解決手段】 基板2の表面に非晶質または微結晶質のシリコン薄膜4を成膜し、その表面にレーザビームを照射して(111)配向の多結晶シリコンのシード層5を形成し、この表面にエネルギービームを照射しながらシリコン原子またはシリコン化合物分子を堆積させて(111)配向の多結晶シリコンの成長層6を形成する。(111)配向の多結晶シリコン薄膜3は欠陥が少なく、上述の方法で製造すれば大径の粒径で所望の膜厚に形成できる。粒径が大径で欠陥が少ない多結晶シリコン薄膜3は、例えば、シリコン太陽電池の高効率な光キャリア発生層に利用することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板の表面に形成された(111)配向の多結晶シリコン薄膜と、を有することを特徴とする多結晶シリコン薄膜積層体。

【請求項2】 多結晶シリコン薄膜は、基板の表面に形成された(111)配向の多結晶シリコンの結晶粒からなるシード層と、このシード層の表面に堆積された(111)配向の多結晶シリコンからなる成長層と、を有することを特徴とする請求項1記載の多結晶シリコン薄膜積層体。

【請求項3】 基板の表面に(111)配向の多結晶シリコンの結晶粒からなるシード層を形成し、このシード層の表面に(111)配向の多結晶シリコンの成長層を堆積せるようにしたことを特徴とする多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法。

【請求項4】 シード層の形成と成長層の堆積とを真空中で行なうようにしたことを特徴とする請求項3記載の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法。

【請求項5】 基板の表面に非晶質または微結晶質のシリコン薄膜を成膜し、このシリコン薄膜にレーザビームを照射してシード層を形成するようにしたことを特徴とする請求項3または4記載の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法。

【請求項6】 シード層の表面にエネルギービームを照射しながらシリコン原子またはシリコン化合物分子を堆積させて成長層を形成するようにしたことを特徴とする請求項3、4または5記載の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法。

【請求項7】 請求項1または2記載の多結晶シリコン薄膜積層体を光キャリア発生層として有することを特徴とするシリコン薄膜太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多結晶シリコン薄膜積層体、その製造方法、シリコン薄膜太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、光線を電力に変換する太陽電池が各種装置に利用されており、その効率向上が要望されている。一般的な太陽電池は非晶質シリコンを利用しておらず、これは生産性は良好であるが光電変換の効率が充分でないので、多結晶シリコンの利用が検討されている。

【0003】 これを実現する多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法が、特開平5-109638号公報、特開平4-35021号公報、特開平5-136062号公報、等に記載されている。例えば、特開平5-109638号公報に記載された固層成長法では、CVD(Chemical Vapor Deposition)法により基板の表面に非晶質のシリコン薄膜を形成し、このシリコン薄膜を600°C程度の高温でアニールして結晶化させることにより、多結晶シリコン薄膜積層体を製造する。

また、特開平4-35021号公報や特開平5-136062号公報に記載されたレイヤバイレイヤ法や化学アニール法では、プラズマCVD法において非晶質のシリコン薄膜の堆積と水素プラズマによる暴露とを繰り返すことにより、多結晶シリコン薄膜積層体を製造する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述のような方法により多結晶シリコン薄膜積層体を製造することができるが、上述した方法では高品質な多結晶シリコン薄膜積層体を良好な生産性で製造することは困難である。

【0005】 つまり、特開平5-109638号公報に記載された固層成長法では、アニールを600°Cもの高温で行なうので基板に耐熱性が要求され、安価なガラス基板等を利用することができない。しかも、アニールに長い時間を要するので、スループットが低い。

【0006】 この点、特開平4-35021号公報や特開平5-136062号公報に記載されたレイヤバイレイヤ法や化学アニール法では、低温で比較的良好なスループットで多結晶シリコン薄膜積層体を製造することができるが、この方法では結晶粒径を大きくできない。

【0007】 また、上述のような各種方法により製造した多結晶シリコン薄膜積層体では、シリコンが(110)配向となることが判明しており、この配向に成長した結晶粒は双晶等の欠陥が多発することが確認されている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体は、基板と、この基板の表面に形成された(111)配向の多結晶シリコン薄膜とを有する。従って、多結晶シリコン薄膜が(111)配向で形成されているので、その結晶粒に双晶等の欠陥が発生しにくい。なお、ここで云う(111)配向とは、基板の表面に平行な結晶面の大部分が(111)面である(換言すると、基板の表面に垂直な結晶軸の大部分が<111>軸である)ことを意味している。ここで云う大部分とは、例えば、全体に対する比率が0.5以上であることを意味しており、これは配向が完全にランダムな場合の比率0.25の二倍である。

【0009】 請求項2記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体では、請求項1記載の発明において、多結晶シリコン薄膜は、基板の表面に形成された(111)配向の多結晶シリコンの結晶粒からなるシード層と、このシード層の表面に堆積された(111)配向の多結晶シリコンからなる成長層と、を有する。従って、(111)配向の多結晶シリコンからなるシード層の表面に(111)配向の多結晶シリコンからなる成長層が堆積するので、(111)配向の多結晶シリコン薄膜が所望の膜厚に形成される。

【0010】 請求項3記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法は、基板の表面に(111)配向の多

結晶シリコンの結晶粒からなるシード層を形成し、このシード層の表面に(111)配向の多結晶シリコンの成長層を堆積させるようにした。従って、(111)配向の多結晶シリコンからなるシード層の表面に(111)配向の多結晶シリコンからなる成長層が堆積するので、(111)配向の多結晶シリコン薄膜が所望の膜厚に形成され、結晶欠陥が少ない多結晶シリコン薄膜積層体が製造される。

【0011】請求項4記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法では、請求項3記載の発明において、シード層の形成と成長層の堆積とを真空中で行なうようにした。従って、シード層や成長層が製造過程で酸化性の雰囲気に暴されないので、多結晶シリコン薄膜が(111)配向のまま成長する。

【0012】請求項5記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法では、請求項3または4記載の発明において、基板の表面に非晶質または微結晶質のシリコン薄膜を成膜し、このシリコン薄膜にレーザビームを照射してシード層を形成するようにした。従って、非晶質または微結晶質のシリコン薄膜から(111)配向の多結晶シリコンが大きな粒径で形成される。

【0013】請求項6記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法では、請求項3、4または5記載の発明において、シード層の表面にエネルギービームを照射しながらシリコン原子またはシリコン化合物分子を堆積させて成長層を形成するようにした。従って、(111)配向の多結晶シリコンからなるシード層の表面に、(111)配向の多結晶シリコンが大きな粒径で成長する。

【0014】請求項7記載の発明のシリコン薄膜太陽電池は、請求項1または2記載の多結晶シリコン薄膜積層体を光キャリア発生層として有する。従って、請求項1記載の多結晶シリコン薄膜積層体は欠陥が少なく粒径が大きいので、これを光キャリア発生層として有するシリコン薄膜太陽電池は変換効率が高い。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の第一の形態を図1および図2に基づいて以下に説明する。まず、本実施の形態の多結晶シリコン薄膜積層体1は、図1(c)に示すように、バイレックス製の基板2と多結晶シリコン薄膜3とを有している。前記多結晶シリコン薄膜3は、前記基板2の表面に積層されており、この基板2の表面と平行な結晶面の大部分が(111)配向となるよう形成されている。この配向の比率は、下記に式として示すように、X線の解析強度に基づいて定義している。

【0016】(111)回折強度比=1(一定)

(220)回折強度比=[試料の(220)の(111)に対する相対強度]/[粉末の(220)の(111)に対する相対強度]

(311)回折強度比=[試料の(311)の(111)に対する相対強度]/[粉末の(311)の(111)に対する相対強度]

#### 相対強度】

(400)回折強度比=[試料の(400)の(111)に対する相対強度]/[粉末の(400)の(111)に対する相対強度]

(111)配向比率=(111)回折強度比/[(111)回折強度比+(220)回折強度比+(311)回折強度比+(400)回折強度比]

(110)配向比率=(220)回折強度比/[(111)回折強度比+(220)回折強度比+(311)回折強度比+(400)回折強度比]

なお、ここで云う大部分とは、全体に対する比率が0.5以上であることを意味している。

【0017】つぎに、上述した多結晶シリコン薄膜積層体1を製造する製造システム11の構造を図2に基づいて以下に説明する。この製造システム11は、第一・第二の真空チャンバ12、13を有しており、これらの真空チャンバ12、13はゲートバルブ14を介して連結されている。前記真空チャンバ12、13の内部には、ガイドレール等により基板搬送機構(図示せず)が設けられており、この基板搬送機構により前記基板2が搬送されて所定位置に保持される。

【0018】前記第一の真空チャンバ12の管壁には透光窓15が形成されており、この透光窓15に対向する位置には、例えば、ArFエキシマレーザからなるレーザ光源16が配置されている。

【0019】前記第二の真空チャンバ13には、ビーム発生装置17が設けられており、シリコン源18と蒸発源19とが配置されている。前記シリコン源18は、シリコンが充填された坩堝からなり、前記蒸発源19は、ボロンが充填された坩堝からなる。前記ビーム発生装置17は、ここでは電子銃(図示せず)を有しており、この電子銃はエネルギービームとして電子ビームを出射する。この電子銃は、例えば、フィラメント、加速電極、収束レンズ、偏向レンズ、を有しており、出射する電子ビームを偏向走査する。

【0020】つぎに、上述のような製造システム11を利用した多結晶シリコン薄膜積層体1の製造方法を以下に説明する。まず、バイレックス製の基板2の表面に、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、プラズマCVD法、等の薄膜技術により、非晶質または微結晶質のシリコン薄膜4を、膜厚500(nm)以下、好ましくは10~200(nm)に成膜する。このようにシリコン薄膜4を成膜した基板2を第一の真空チャンバ12の内部の基板搬送機構にセットし、このセット後に真空チャンバ12の内部を真空とする。

【0021】つぎに、図1(b)に示すように、レーザ光源16からシリコン薄膜4にレーザビームを照射し、シリコンを多結晶化させてシード層5を形成する。この場合、エキシマレーザのエネルギーを200~500(mJ/c<sup>2</sup>)、そのショット数を20~200とする。この場合、基板

2の温度は300~500(℃)、好ましくは400(℃)以下とする。このように真空中で非晶質または微結晶質のシリコン薄膜4をレーザ照射により多結晶化させてシード層5を形成すると、これは(111)配向の多結晶シリコンの結晶粒により形成される。

【0022】つぎに、第二の真空チャンバ13の内部を真空中とし、この完了後にゲートバルブ14を開口させて基板搬送機構により基板2を第一の真空チャンバ12から第二の真空チャンバ13に移送する。この移送後にゲートバルブ14を閉止して第二の真空チャンバ13の内部気圧を $1 \times 10^{-4}$ (Pa)以下とし、ビーム発生装置17により基板2にエネルギービームとして電子ビームを照射する。この場合、電子ビームのエネルギーは、加速電圧を100(V)~100(kV)、好ましくは1.0(kV)~30(kV)とし、電流密度を $1.0(\mu A/cm^2)$ ~ $1.0(A/cm^2)$ 、好ましくは $10(\mu A/cm^2)$ ~ $1.0(mA/cm^2)$ とする。この場合も、基板2の温度は300~500(℃)、好ましくは400(℃)以下とする。これと同時に、例えば、電子ビーム蒸着法によりシリコン源18からシリコン原子を発生させ、これをシード層5の表面に堆積させる。

【0023】上記のビーム照射によりシード層5の表面でのシリコン原子の移動度が増大するので、図1(c)に示すように、粒径が大きく配向性が高い多結晶シリコンの成長層6が形成される。この成長層6は必要に応じた膜厚に形成されるが、例えば、多結晶シリコン薄膜積層体1をシリコン太陽電池に利用する場合には、 $1.0\sim 5(\mu m)$ 程度の膜厚に形成される。

【0024】このように真空中で(111)配向の多結晶シリコンからなるシード層5の表面に成長層6を堆積させると、これも(111)配向の多結晶シリコンとして成長するので、基板2の表面に(111)配向の多結晶シリコン薄膜3が形成されることになる。

【0025】つまり、本実施の形態の多結晶シリコン薄膜積層体1の製造方法では、一般的な薄膜技術により成膜した非晶質等のシリコン薄膜4をレーザ照射により多結晶化させるので、結晶粒径が大きい(111)配向のシード層5を容易に形成することができる。このシード層5の表面に成長層6を堆積させると、結晶粒径が大きい(111)配向の多結晶シリコン薄膜3を容易に形成することができる。

【0026】この製造方法では高温の加熱を要しないので、基板2として安価なガラス等を利用することができ、長時間のアニール等も要しないので、スループットが良好である。しかも、シード層5の形成と成長層6の堆積とを真空中で行なうので、シード層5や成長層6が製造過程で酸化性の雰囲気に暴されず、多結晶シリコン薄膜3は(111)配向として形成されるので欠陥が少ない。

【0027】このように(111)配向で形成された多結晶シリコン薄膜3には欠陥が少ないと検証する実

験の結果を図3に基づいて以下に説明する。まず、上述した方法で製造した多結晶シリコン薄膜積層体1に電極21を装着し、ショットキーダイオード22を製作した。ただし、基板2はn型の単結晶シリコンにより形成し、多結晶シリコン薄膜3はボロンのドープによりp型として形成した。また、このショットキーダイオード22と比較する供試材として、同様な構造で多結晶シリコン薄膜をレイヤバイレイヤ法により(110)配向として形成したショットキーダイオード(図示せず)も製作した。

【0028】これらのショットキーダイオード22のダイオード因子nを電流-電圧特性から求めたところ、多結晶シリコン薄膜3が(111)配向のものはn=1.2で、多結晶シリコン薄膜が(110)配向のものはn=1.6であった。ダイオード因子が“1”に近いほど結晶性は良好と考えられるので、多結晶シリコン薄膜3は(111)配向であるほうが(110)配向より結晶欠陥が少ないとになる。

【0029】なお、本発明は上記形態に限定されるものではなく、各種の変形を許容する。例えば、上述した多結晶シリコン薄膜積層体1では、基板2の材料としてバイレックスを例示したが、例えば、これはソーダライムガラスまたはポリイミド等の耐熱性プラスチックでも良く、ガラス、セラミック、プラスチック、金属、等も利用可能である。

【0030】また、上述した多結晶シリコン薄膜積層体1の製造方法では、基板2の表面にシード層5を直接に形成することを例示したが、この中間に熱バッファ層を形成して多結晶シリコン薄膜3の結晶性を向上させることも可能である。適正な熱バッファ層を介してシード層5を形成すると、その結晶粒径は膜厚より遥かに大きくなるので、結晶粒径が大きい多結晶シリコン薄膜3を容易に得ることができる。

【0031】このような熱バッファ層は、薄すぎると効果がないが厚すぎても効果は上がらないので、膜厚0.2( $\mu m$ )以上、好ましくは0.3~3.0( $\mu m$ )に成膜することが好ましい。その材料としては、熱拡散率(=熱伝導率/密度×比熱)が小さいものが好ましく、例えば、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、等が適正である。このような熱バッファ層は、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、MO(Metal Organic)CVD法、ゾルゲル法、湿式コーティング法、等により容易に成膜することができる。

【0032】また、上述した製造方法では、シード層5の表面に電子ビーム蒸着法により成長層6を堆積させることを例示したが、例えば、これをイオンプレーティング法、スパッタリング法、プラズマCVD法等とともに可能である。これらの場合、第二の真空チャンバ13の内部の雰囲気を各々に対応した状態とすることになり、例えば、イオンプレーティング法やスパッタリング

法では、 $1 \times 10^{-2} \sim 10$ (Pa)のAr、He、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、または、これらの混合ガスとし、プラズマCVD法では、 $1 \times 10^{-2} \sim 100$ (Pa)のSiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiF<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、または、これらとH<sub>2</sub>との混合ガスとする。電子ビーム蒸着法の場合に、雰囲気を $1 \times 10^{-3}$ (Pa)以下のH<sub>2</sub>とすることも可能である。

【0033】また、スパッタリング法では、シリコン源18に換えてシリコンのターゲットが利用され、プラズマCVD法では、シリコン源18に換えてカソード電極が利用される。ビーム発生装置17が射出するエネルギー ビームも電子ビームに限定されず、イオンビーム、レーザビーム、X線、等が利用できる。ただし、電子ビームは、荷電粒子の質量が小さいので薄膜層に与えるダメージが小さく、成長層6を少ない欠陥で堆積させることができ、偏向も容易なので簡単な制御で大面積の成長層6を均一に堆積させることができる。なお、成膜中のチャンバ内圧が高い場合には、電子銃の内部を差動排気して動作を安定させることができが好ましい。

【0034】また、上述した製造システム11では、二個の真空チャンバ12、13の内部でシード層5と成長層6とを個々に形成することを例示したが、これらの層5、6を一個の真空チャンバの内部で形成することも可能である。

【0035】つぎに、本発明の実施の第二の形態を図4に基づいて以下に説明する。まず、本実施の形態のシリコン太陽電池31は、その一部として前述した多結晶シリコン薄膜積層体1と同様な構造を有しており、この部分は基板2の表面に熱バッファ層32を介して(11

1)配向のシード層5と成長層6とからなる多結晶シリコン薄膜3が積層されている。

【0036】ただし、シード層5は、ボロンが高濃度でドープされてp+型に形成され、シリコン太陽電池31の下部電極として作用し、成長層6はボロンがドープされてp型に形成され、シリコン太陽電池31の光キャリア発生層として作用する。この多結晶シリコン薄膜3の表面にはn型のシリコン薄膜33が積層されており、この表面には透明な導電性薄膜34が積層されている。

【0037】つぎに、上述のような構造のシリコン太陽電池31の製造方法の第一例を以下に説明する。まず、バイレックス製の基板2の表面に熱バッファ層32をZrO<sub>2</sub>でスパッタリング法等により膜厚1.0(μm)に成膜し、この熱バッファ層32を成膜した基板2を製造システム11の第二の真空チャンバ13の内部に配置してから300(℃)に加熱する。つぎに、真空チャンバ13の内部気圧を $5.0 \times 10^{-5}$ (Pa)とし、電子ビーム加熱によりシリコン源18からシリコン蒸気を発生させるとともに蒸発源19からボロン蒸気を発生させ、熱バッファ層32の表面にp型の非晶質のシリコン薄膜4を膜厚80(nm)に成膜する。

【0038】つぎに、第一の真空チャンバ12の内部を

真空としてからゲートバルブ14を開口させ、基板2を第二の真空チャンバ13から第一の真空チャンバ12に移送してからゲートバルブ14を閉止する。この基板2を400(℃)に加熱した状態で、その表面にレーザビームを350(mJ/cm<sup>2</sup>)のエネルギー密度で100ショットまで照射し、シリコン薄膜4を多結晶化させて(111)配向の多結晶シリコンのシード層5を形成する。

【0039】つぎに、この基板2を第一の真空チャンバ12から第二の真空チャンバ13に移送し、400(℃)に加熱した状態で電子ビームを10(kV)の加速電圧で200(μA/cm<sup>2</sup>)の電流密度に照射する。このとき、電子ビーム加熱によりシリコン源18からシリコン蒸気を発生させるとともに蒸発源19からボロン蒸気を発生させ、シード層5の表面に成長層6を膜厚5.0(μm)まで成膜する。これで(111)配向のp型の多結晶シリコン薄膜3が基板2の表面に形成されるので、多結晶シリコン薄膜積層体1が製造されたことになる。なお、上述のように成長層6を堆積させる場合、そのボロン蒸気の発生量はシリコン薄膜4を成膜する場合より少なくする。

【0040】つぎに、上述のように形成された多結晶シリコン薄膜積層体1を平行平板型のプラズマCVD装置(図示せず)の真空チャンバの内部に設置して300(℃)に加熱し、真空チャンバの内部を真空としてからPH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>=0.5(%)の原料ガスを総流量50(sccm)で導入する。この原料ガスの圧力を30(Pa)としてからプラズマCVD装置のカソードにRF(Radio-Frequency)電力を供給し、多結晶シリコン薄膜3の表面にn型のシリコン薄膜33を膜厚20(nm)に成膜する。

【0041】つぎに、このシリコン薄膜33の表面に透明な導電性薄膜34をスパッタリング法によりITO(Iridium-Tin Oxide)で膜厚100(nm)に成膜することにより、シリコン太陽電池31が完成する。実際に上述のようにシリコン太陽電池31を製造して変換効率を測定したところ、10.2(%)[AM1.5、100(mW/cm<sup>2</sup>)]と高効率であることが確認できた。

【0042】つまり、本実施の形態のシリコン太陽電池31の製造方法では、前述した多結晶シリコン薄膜積層体1と同様に結晶粒径が大きい(111)配向の多結晶シリコン薄膜3を容易に形成し、これを光キャリア発生層として利用するので、変換効率が良好なシリコン太陽電池31を製造することができる。なお、上述のように製造した多結晶シリコン薄膜3の結晶粒径を測定したところ、約3.0(μm)と大径であることが確認できた。

【0043】なお、本発明は上記形態に限定されるものではなく、各種の変形を許容する。例えば、上記形態のシリコン太陽電池31では、p型の多結晶シリコン薄膜3にn型のシリコン薄膜33を積層することを例示したが、このp型とn型とを反対とすることも可能である。

【0044】また、シリコン薄膜33に換えてPtやAu等の仕事関数の大きい金属薄膜によりショットキー障

壁を形成することも可能であり、この場合は導電性薄膜34を省略することができる。さらに、熱バッファ層32の表面にAgやCuやMo等の金属薄膜を膜厚30~100(nm)に成膜し、多結晶シリコン薄膜3の下層として裏面反射層を形成することも可能である。

【0045】また、上記したシリコン太陽電池31の製造方法では、成長層6をp型として形成するため、その成膜時にボロン蒸気を蒸発源19から発生させることを例示した。しかし、このようなボロンやアルミを固体ソースやガスソースを利用した蒸発源から供給することも可能であり、クヌーセンセルやイオン銃により供給することも可能である。この場合、ガスソースとしては、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>、Al(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Al(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>、等が利用できる。

【0046】また、n型のシリコン薄膜33は、多結晶でも非晶質でも微結晶質でも良く、その成膜方法も一般的な各種の薄膜技術を利用でき、その膜厚も10~100(nm)程度に形成することができる。このようなシリコン薄膜33をn型として形成する場合、成膜位置にP、As等を上記の方法により供給するか、PH<sub>3</sub>、P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、AsH<sub>3</sub>をCVDガスソースとして供給すれば良い。

【0047】また、導電性薄膜34も、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、MO CVD法、等の各種の薄膜技術を利用でき、その膜厚も10(nm)~1.0(μm)程度に形成することが可能である。

【0048】さらに、シリコン太陽電池31の製造方法の第二例を以下に説明する。なお、上述した製造方法の第一例と同一の部分は説明を省略する。まず、バイレックス製の基板2の表面に熱バッファ層32をECR(Electronic Cyclotron Resonance)プラズマCVD法によりSiO<sub>x</sub>で膜厚2.0(μm)に成膜し、この熱バッファ層32が成膜された基板2を平行平板型のプラズマCVD装置(図示せず)の内部に設置して300(℃)に加熱する。その真空チャンバの内部を真空としてからPH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>=2.0(%)の原料ガスを総流量50(ccm)で導入し、この原料ガスの圧力を30(Pa)としてからカソードにRF電力を供給し、n+型のシリコン薄膜4を膜厚100(nm)に成膜する。

【0049】このシリコン薄膜4を成膜した基板2を製造システム11の第一の真空チャンバ12の内部に配置し、全体を400(℃)に加熱した状態で表面にレーザビームを照射して(111)配向のn+型の多結晶シリコンのシード層5を形成する。つぎに、この基板2を第一の真空チャンバ12から第二の真空チャンバ13に移送し、400(℃)に加熱した状態で電子ビームを10(kV)の加速電圧で200(μA/cm<sup>2</sup>)の電流密度に照射する。このとき、電子ビーム加熱によりシリコン源18からシリコン蒸気を発生させるとともに蒸発源19から燐蒸気を発生させ、シード層5の表面にn型の成長層6を膜厚4.0

(μm)まで堆積させる。これで(111)配向のn型の多結晶シリコン薄膜3が基板2の表面に形成されるので、多結晶シリコン薄膜積層体1が製造されたことになる。

【0050】つぎに、上述のように形成された多結晶シリコン薄膜積層体1を平行平板型のプラズマCVD装置の内部に設置して300(℃)に加熱し、その真空チャンバの内部を真空としてからB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>=0.1(%)の原料ガスを総流量50(ccm)で導入する。この原料ガスの圧力を30(Pa)としてからプラズマCVD装置のカソードにRF電力を供給し、n型の多結晶シリコン薄膜3の表面にp型のシリコン薄膜33を膜厚20(nm)に成膜する。

【0051】つぎに、このシリコン薄膜33の表面に透明な導電性薄膜34をスパッタリング法によりITOで膜厚100(nm)に成膜することにより、シリコン太陽電池31が完成する。実際に上述のようにシリコン太陽電池31を製造して変換効率を測定したところ、9.5(%)と高効率であることが確認できた。

【0052】つまり、本実施の形態のシリコン太陽電池31の製造方法では、前述した多結晶シリコン薄膜積層体1と同様に結晶粒径が大きい(111)配向の多結晶シリコン薄膜3を容易に形成し、これを光キャリア発生層として利用するので、変換効率が良好なシリコン太陽電池31を製造することができる。なお、上述のように製造した多結晶シリコン薄膜3の結晶粒径を測定したところ、約2.0(μm)と大径であることが確認できた。

【0053】さらに、上述のようなシリコン太陽電池31の第一・第二の製造方法の効果を検証するため、従来の方法でもシリコン太陽電池を製造して変換効率を測定した。その場合、基板2の表面に熱バッファ層32とn型のシード層5とを形成し、これを外気に暴露させてから、マイクロ波プラズマを利用したレイヤバイレイヤ法によりn型の多結晶シリコンの成長層6を膜厚4.0(μm)に成膜した。このとき、基板2は400(℃)に加熱し、PH<sub>3</sub>/SiF<sub>4</sub>=0.5(%)の原料ガスを総流量60(ccm)で導入した。この原料ガスによる10(sec)の成膜とH<sub>2</sub>ガスによる30(sec)の処理とを1サイクルとし、これを400サイクルまで繰り返した。

【0054】これで(110)配向のn型の多結晶シリコン薄膜3が基板2の表面に形成されたので、この上にp型のシリコン薄膜33と導電性薄膜34とを成膜してシリコン太陽電池を形成した。このように製造したシリコン太陽電池の変換効率を測定したところ、6.5(%) [AM1.5、100(mW/cm<sup>2</sup>)]と低効率であることが確認できた。さらに、多結晶シリコン薄膜3の結晶粒径を測定したところ、約1.0(μm)と小径であることが確認できた。

【0055】

【発明の効果】請求項1記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体は、基板と、この基板の表面に形成された(111)配向の多結晶シリコン薄膜とを有することによ

り、結晶粒に双晶等の欠陥が少ない（111）配向の多結晶シリコン薄膜が基板の表面に形成された多結晶シリコン薄膜積層体を得ることができるので、例えば、これをシリコン太陽電池に利用することにより、変換効率が高いシリコン太陽電池を得ることができる。

**【0056】**請求項2記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体では、多結晶シリコン薄膜は、基板の表面に形成された（111）配向の多結晶シリコンの結晶粒からなるシード層と、このシード層の表面に堆積された（111）配向の多結晶シリコンからなる成長層と、を有することにより、（111）配向の多結晶シリコン薄膜を所望の膜厚に簡易に形成することができる。

**【0057】**請求項3記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法は、基板の表面に（111）配向の多結晶シリコンの結晶粒からなるシード層を形成し、このシード層の表面に（111）配向の多結晶シリコンの成長層を堆積させることにより、（111）配向の多結晶シリコン薄膜を所望の膜厚に簡易に形成することができ、結晶粒に双晶等の欠陥が少ない（111）配向の多結晶シリコン薄膜が基板の表面に形成された多結晶シリコン薄膜積層体を簡易に製造することができる。

**【0058】**請求項4記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法では、シード層の形成と成長層の堆積とを真空中で行なうことにより、シード層や成長層が製造過程で酸化性の雰囲気に暴されないので、多結晶シリコン薄膜を（111）配向のまま成長させることができる。

**【0059】**請求項5記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法では、基板の表面に非晶質または微結晶質のシリコン薄膜を成膜し、このシリコン薄膜にレーザビームを照射してシード層を形成するようにしたこと

により、非晶質または微結晶質のシリコン薄膜から（111）配向の多結晶シリコンを大きな粒径で形成することができる。

**【0060】**請求項6記載の発明の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法では、シード層の表面にエネルギービームを照射しながらシリコン原子またはシリコン化合物分子を堆積させて成長層を形成するようにしたことにより、（111）配向の多結晶シリコンからなるシード層の表面に、（111）配向の多結晶シリコンを大きな粒径で成長させることができる。

**【0061】**請求項7記載の発明のシリコン薄膜太陽電池は、請求項1または2記載の多結晶シリコン薄膜積層体を光キャリア発生層として有することにより、この光キャリア発生層は欠陥が少なく多結晶シリコンの粒径が大きいので、変換効率が高いシリコン薄膜太陽電池を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の第一の形態の多結晶シリコン薄膜積層体の製造方法を示す工程図である。

**【図2】**多結晶シリコン薄膜積層体の製造システムを示す模式図である。

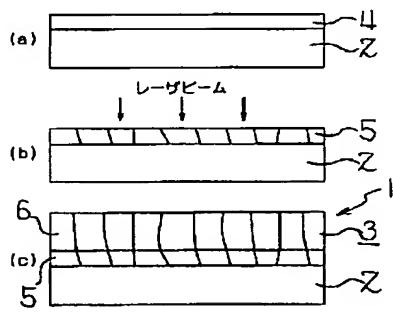
【図3】多結晶シリコン薄膜積層体を一部とするショットキーダイオードを示す断面図である。

【図4】シリコン太陽電池を示す断面図である。

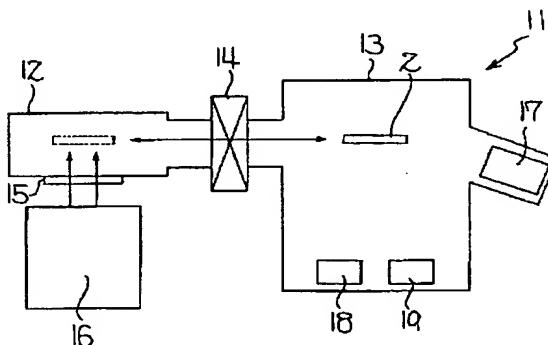
#### 【符号の説明】

- |    |              |
|----|--------------|
| 1  | 多結晶シリコン薄膜積層体 |
| 2  | 基板           |
| 3  | 多結晶シリコン薄膜    |
| 4  | シリコン薄膜       |
| 5  | シード層         |
| 6  | 成長層          |
| 31 | シリコン太陽電池     |

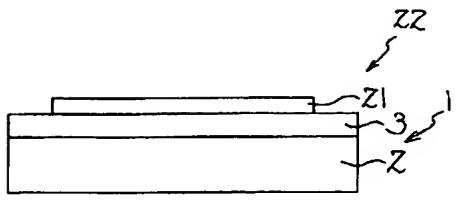
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

